

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-256057

(P2002-256057A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

テーム(参考)

C08G 59/40

C08G 59/40

4J005

65/18

65/18

4J036

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願2001-56660(P2001-56660)

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

(22)出願日 平成13年3月1日(2001.3.1)

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 佐々木 裕

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

Fターム(参考) 4J005 AA07 AA09 BA00 BB01 BB02

4J036 AA01 AJ10 FA10 GA01 GA03

GA15 JA06 JA07

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

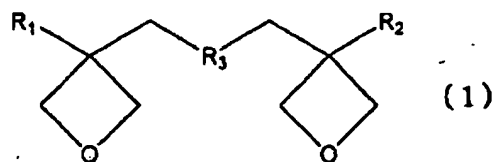
(57)【要約】

【課題】本発明の課題は、熱硬化または活性エネルギー線硬化により、吸水率が低く、かつ耐熱性に優れた硬化物を与える、低粘度で作業性に優れた硬化性組成物を提供することである。

【解決手段】下記式(1)で表される1分子中に2個のオキシタニル基を有する脂肪族オキセタン化合物

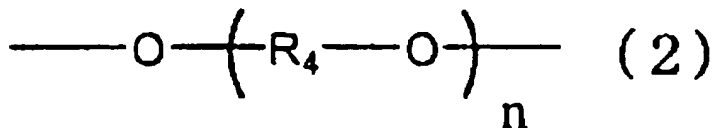
(a)、環状脂肪族エポキシ樹脂(b)およびカチオン重合開始剤(c)からなる硬化性組成物。

【化1】



(式中、R1およびR2は水素原子、アルキル基または置換炭化水素基を示し、R3は下記式(2)で表される有機基を示す。)

【化2】



(式中、nは0～5の整数を示し、R4は炭素数2～1

2の直鎖状あるいは分枝状脂肪族炭化水素基を示す。)

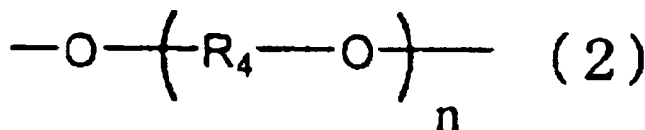
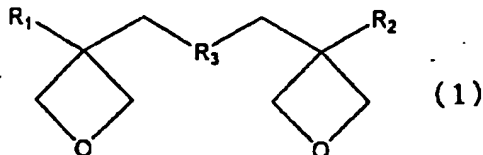
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される1分子中に2個のオキセタンル基を有する脂肪族オキセタン化合物

(a)、環状脂肪族エポキシ樹脂(b)およびカチオン重合開始剤(c)からなる硬化性組成物。

【化1】

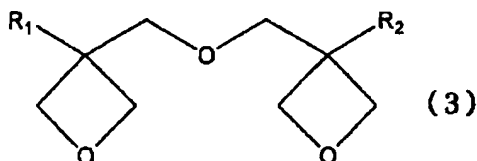


(式中、nは0～5の整数を示し、R4は炭素数2～12の直鎖状あるいは分枝状脂肪族炭化水素基を示す。)

【請求項2】前記脂肪族オキセタン化合物が下記式

(3)で表されるオキセタン化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

【化3】



(式中、R1およびR2は水素原子、アルキル基または置換炭化水素基を示す。)

【請求項3】前記環状脂肪族エポキシ樹脂が3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートである、請求項1あるいは請求項2記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱硬化または活性エネルギー線硬化により、吸水率が低く、耐熱性および耐候性に優れた硬化物を与える硬化性組成物に関する。該硬化性組成物は粘度が低いため作業性に優れ、封止材、接着剤、成形材料および注型材料等の材料として有用である。

【0002】

【従来の技術】エポキシ化合物を熱硬化あるいは活性エネルギー線硬化させるカチオン硬化技術は公知であり、各種エポキシ化合物、各種硬化剤およびカチオン硬化開始剤の材料が広く市販されている。エポキシ化合物としては、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂などの芳香族エポキシ樹脂、シクロオレフィンの過酢酸酸化により得られる3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシク

2

(式中、R1およびR2は水素原子、アルキル基または置換炭化水素基を示し、R3は下記式(2)で表される有機基を示す。)

【化2】

20

ロヘキサンカルボキシレート等の環状脂肪族エポキシ樹脂あるいは水添ビスフェノールA等のアルコール類をエポキシ化して得られるアルコール型エポキシ樹脂などが知られている。一方、電気分野の用途では、近年、電気機器の小型化により電気回路の多層化、高密度が進み、それに伴い使用されるエポキシ樹脂に対しては、低誘電率化、耐アーク性、耐トラッキング性が要求されている。これらの電気特性向上のためには、芳香族エポキシ樹脂よりも、芳香環を持たない環状脂肪族エポキシ樹脂あるいはアルコール型エポキシ樹脂が有利であることが知られている。しかしながら、水添ビスフェノールA等のアルコールをエポキシ化させたアルコール型エポキシ樹脂は、その製造上、製品中に多量の塩素が残存しやすく、その結果、電気絶縁性の低下、誘電率、誘電正接値の上昇等電気特性の著しい劣化を招く。さらに、耐熱性も上記芳香族エポキシ樹脂と比べてかなり低下する。このような塩素の残存や耐熱性の改善のため、環状脂肪族エポキシ樹脂が使用されている。しかしながら、一般に広く使用されている環状脂肪族エポキシ樹脂である3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートはその分子中に存在するエステル基の寄与により、吸水率が比較的に高いことが知られている。

40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題を解決し、封止材、接着剤、成形材料、注型材料等の材料として有用な、熱硬化または活性エネルギー線硬化により、吸水率が低く、耐熱性に優れた硬化物を与える低粘度で作業性に優れた硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、これらの目的を達成できる硬化性組成物を見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記式(1)で表される1分

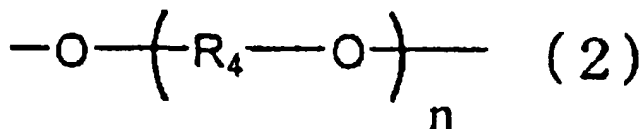
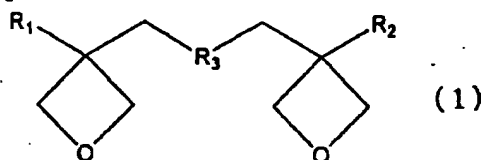
50

3

子中に2個のオキセタニル基を有する脂肪族オキセタン化合物(a)、環状脂肪族エポキシ樹脂(b)およびカチオン重合開始剤(c)からなる硬化性組成物である。

【0005】

【化4】



【0008】(式中、nは0~5の整数を示し、R4は炭素数2~12の直鎖状あるいは分枝状脂肪族炭化水素基を示す。)

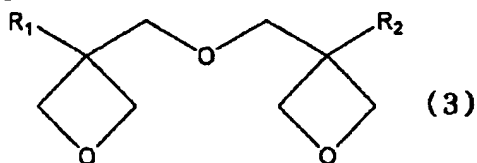
【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。(a)成分の前記式(1)で表されるオキセタニル基を有する化合物は、1分子中に2個のオキセタニル基を有する脂肪族オキセタン化合物である。前記式

(1)においてR3は前記式(2)で表される有機基を示し、式(2)においてnは0~5の整数であり、nが6以上の場合には本発明の特徴である低粘度の組成物が得られない。式(1)で表される化合物の中でも、高い耐熱性および低い吸水率の硬化物が得られるという理由から、下記式(3)で表される脂肪族オキセタン化合物が好ましい。

【0010】

【化6】

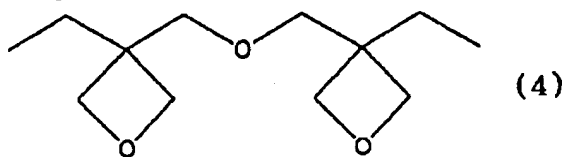


【0011】(式中、R1およびR2は水素原子、アルキル基または置換炭化水素基を示す。)

【0012】さらに好ましくは、下記式(4)で表される【ビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル】であり、市販品である東亜合成(株)製OXT-221(商品名)が使用できる。

【0013】

【化7】



【0014】本発明における(b)成分は、一般的に

4

【0006】(式中、R1およびR2は水素原子、アルキル基または置換炭化水素基を示し、R3は下記式(2)で表される有機基を示す。)

【0007】

【化5】

シクロオレフィンをエポキシ化して得られる環状脂肪族エポキシ樹脂であり、その具体例として、油化シェルエポキシ社製エピコート171(商品名)、旭チバ社製アラライトCY178(商品名)、チッソ(株)製チッソノックス206およびチッソノックス205(いずれも商品名)、ダイセル化学工業(株)製セロキサイド2021、エポリッドGT301、エポリッドGT302、エポリッドGT401およびエポリッドGT403(いずれも商品名)などが例示される。

【0015】前記環状脂肪族エポキシ樹脂は、分子量が120~1,000であることが好ましい。分子量が120未満であると環状脂肪族エポキシ化合物の揮発性が高く、作業環境や塗工時の加工特性を著しく悪化させる。分子量が1,000を越えると組成物の粘度が高くなるため、所定形状に注型、成形あるいは均一に塗工することが困難となる。特に好ましい化合物としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートが挙げられる。

【0016】本発明の硬化性組成物は、脂肪族オキセタン化合物(a)10~80重量部に対して、環状脂肪族エポキシ樹脂(b)90~20重量部の割合で用いることが好ましい。(b)環状脂肪族エポキシ樹脂が20重量部未満であると硬化物の耐熱性が減少し、また、90重量部を越えると硬化物の吸水率が高くなるため好ましくない。

【0017】カチオン重合開始剤(c)は、光あるいは熱の適応により活性化され酸成分を生成し、組成物中の開環重合性基のカチオン開環重合を誘発するように作用する潜在性を有するものである。光潜在性を有するカチオン重合開始剤としては、光を照射されて活性化され開環重合性基の開環を誘発する任意の光カチオン重合開始剤が用いることができ、オニウム塩類および有機金属錯体類などを例示することができる。前記オニウム塩類としてはジアゾニウム塩、スルホニウム塩およびヨードニウム塩等が挙げられる。また、有機金属錯体類として

20

30

40

50

5

は、例えば、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体およびア
リールシラノール-アルミニウム錯体などが挙げられ
る。市販品である、オプトマーSP-150〔商品名、
旭電化工業（株）製〕、オプトマーSP-170〔商品
名、旭電化工業（株）製〕、UVE-1014〔商品
名、ゼネラルエレクトロニクス社製〕およびCD-10
12〔商品名、サートマー社製〕などを利用することも
できる。

【0018】熱潜在性を有するカチオン重合開始剤とし
ては、加熱により活性化され開環重合性基の開環を誘発
する任意の熱カチオン重合開始剤が用いられ、第四級ア
ンモニウム塩、ホスホニウム塩およびスルホニウム塩等
の各種オニウム塩類、有機金属錯体類などが例示され
る。上記オニウム塩類としては、例えば、アデカオプト
ンCP-66およびアデカオプトンCP-77〔いずれ
も商品名、旭電化工業（株）社製〕、サンエイドSI-
60L、サンエイドSI-80LおよびサンエイドSI-
100L〔いずれも商品名、三新化学工業（株）
製〕、およびCIシリーズ〔日本曹達（株）製〕などの
市販の化合物を用いることができる。また、有機金属錯
体類としては、例えば、アルコキシシラン-アルミニウム
錯体などが挙げられる。また、カチオン重合開始剤の
配合割合は、前記（a）成分および（b）成分の合計量
100重量部に対し、0.01～5重量部の範囲とする
ことが好ましい。カチオン重合開始剤の配合割合が0.
01重量部未満の場合には、光あるいは熱の作用により
活性化しても、開環重合性基の開環反応を十分に進行さ
せることができないことがあり、重合後の耐熱性および
吸水率が不十分となる場合がある。また、5重量部を超
えて配合したとしても、重合を進行する作用はそれ以上
高まらず、逆に耐熱性および吸水率が低下することがあ
る。

【0019】本発明の硬化性組成物には、必要に応じて
以下の各成分を添加配合することができる。

（1）粉末状の補強剤および充填剤であり、例えば、酸
化アルミニウム、酸化マグネシウムなどの金属酸化物、
炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩、
ケイソウ土粉、塩基性ケイ酸マグネシウム、焼成クレ
イ、微粉末シリカ、熔融シリカ、結晶シリカなどのケイ
素化合物、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物、そ
の他、カオリン、マイカ、石英粉末、グラファイト、二
硫化モリブデン等、さらに繊維質の補強剤や充填剤、た
とえばガラス繊維、セラミック繊維、カーボンファイバ
ー、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、ボロン繊維、ポリ
エステル繊維及びポリアミド繊維等である。これらは組
成物100重量部に対して、10～900重量部配合され
ることが好ましい。

（2）着色剤、顔料および難燃剤であり、例えば、二酸
化チタン、鉄黒、モリブデン赤、紺青、群青、カドミウ
ム黄、カドミウム赤、三酸化アンチモン、赤燐、プロム

6

化合物及びトリフェニルホスフェイト等である。これら
は本発明の組成物100重量部に対して、0.1～20
重量部配合されることが好ましい。

（3）さらに、最終的な接着層、成形品などにおける樹
脂の性質を改善する目的で種々の硬化性モノマー、オリ
ゴマーおよび合成樹脂を配合することができる。例え
ば、モノエポキシ等のエポキシ樹脂用希釈剤、フェノー
ル樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、塩
化ビニル樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ポリエ
ステル樹脂等の1種または2種以上の組み合わせを挙げ
ることができる。これら樹脂類の配合割合は、本発明の
樹脂組成物の本来の性質を損なわない範囲の量である組
成物100重量部に対して50重量部以下が好ましい。

【0020】本発明の組成物および任意成分の配合手段
としては、加熱熔融混合、ロール、ニーダーによる熔融
混練、適当な有機溶剤を用いての湿式混合および乾式混
合等が挙げられる。

【0021】本発明の硬化性組成物は、熱カチオン重合
開始剤を用いた場合は熱により、また、活性エネルギー
線カチオン重合開始剤を用いた場合は活性エネルギー線
で硬化される。熱カチオン重合の場合は、通常、その熱
カチオン重合開始剤がカチオン種やルイス酸の発生を開
始する温度以上で行われ、通常50～200℃にて実施
される。光照射により重合を行う場合に用いることので
きる光源としては特に限定されるものではないが、波長
400nm以下に発光分布を有する、例えば、低圧水銀
灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカル
ランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起
水銀灯およびメタルハライドランプなどを用いることが
できる。組成物への光照射強度は、目的とする製品毎に
制御されるものであって特に限定されるものではない
が、光潜在性開始剤の活性化に有効な光波長領域（光重
合開始剤によって異なるが、通常300～420nmの
光が用いられる。）の光照射強度が0.1～100mW
/cm²であることが好ましい。組成物への光照射強度
が0.1mW/cm²未満であると、反応時間が長くなり
過ぎ、100mW/cm²を超えると、ランプから輻
射される熱および組成物の重合時の発熱により、得られ
る粘着剤層の凝集力の低下や黄変あるいは支持体の劣化
が生じる恐れがある。組成物への光照射時間は、目的と
する製品毎に制御されるものであって特に限定されるも
のではないが、前記光波長領域での光照射強度と光照射
時間の積として表される積算光量が10～5,000m
j/cm²となるように設定されることが好ましい。上
記粘着剤組成物への積算光量が10mj/cm²未満で
あると、光潜在性開始剤よりの活性種の発生が十分でな
く、得られる粘着剤層の粘着特性の低下が生じるおそれ
があり、5,000mj/cm²を超えると、照射時間
が非常に長時間となり、生産性向上のためには不利なも
のとなる。また、活性エネルギー線照射後0.1～数分

7

後には、ほとんどの組成物はカチオン重合により指触乾燥するが、カチオン重合反応を促進するために加熱を併用することも場合によっては好ましい。熱により重合を行う場合は一般的に知られた方法により熱を適応することができ、その条件などは特に限定されるものではない。

【0022】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。なお、各例中の部は重量部を意味する。

実施例1

OXT-221 (商品名、東亜合成(株)製：ビス(3-エチルー3-オキセタニルメチル)エーテル) 25部、UVR-6110 (商品名、ユニオンカーバイド製：3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',

8

4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート) 75部、および熱潜在性カチオン開始剤として、CP-66 (商品名、旭電化(株)製) 0.5部を均一になるよう、室温で充分攪拌混合した後、減圧脱泡して、硬化性組成物を得た。次いで、上記組成物を型内に流し込み、80℃で1時間、100℃で1時間、さらに180℃で2時間オープン中硬化させることにより試験片を得た。

【0023】比較例1～3

表1に示したように、比較例1ではUVR-6110、比較例2ではエピコートE-828 (商品名、油化シェルエポキシ製) およびCP-66を1部に増量、また、比較例3ではOXT-221を100部、それぞれ用いる以外は、実施例1と同様の操作を行い試験片を得た。

【0024】

【表1】

	OXT-221	UVR-6110	Ep-828	CP-66
実施例1	25	75		0.5
比較例1		100		0.5
比較例2			100	1
比較例3	100			0.5

【0025】上記実施例1および比較例1～3に示した組成物の粘度、粘弾性特性および煮沸吸水率を下記の方法により測定した。粘度および粘弾性測定の貯蔵弾性率の200℃および250℃における測定値ならびに煮沸吸水率の測定結果を下記表2に、また、粘弾性スペクトルを図1に示す。

粘度測定：配合後の組成物の粘度を25℃においてE型粘度計にて測定した。

粘弾性測定：JIS K7198に従い、厚さ1mmの硬化物をセイコーインスツルメント社製のDMS-6100型動的粘弾性測定装置を用いて10Hzの周波数において引っ張り振動モードにて測定した。

煮沸吸水率：JIS K6911に示されている試験方法により測定した。

【0026】

【表2】

	粘度 (mPa·s)	貯蔵弾性率(E')		煮沸吸水率 (%)
		200℃	250℃	
実施例1	120	1.02E+09	5.81E+08	0.85
比較例1	360	1.09E+09	3.91E+08	1.62
比較例2	8900	1.33E+08	1.34E+08	1.41
比較例3	13	3.92E+08	3.53E+08	0.36

【0027】表2に示したように、実施例1の組成物の粘度は汎用に用いられている比較例2の組成物と比較して非常に低いものであった。表2および図1から明らかなように、実施例1および比較例1の組成物より得られた硬化物は、200℃および250℃においても貯蔵弾性率は高い値を維持していたが、比較例2および3の組成物からの硬化物はこの温度において貯蔵弾性率が大きく低下していた。また、煮沸吸水率の測定において、実施例1および比較例3は非常に低い吸水率を示していた。

【0028】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は低粘度であるために作業性が高く、また、組成物から得られる硬化物は、吸水率が低く、耐熱性および耐候性に非常に優れているため、広範な用途に応用展開が可能である。特に、封止材、接着剤、成形材料、注型材料等の材料として、電気・電子分野等の用途において有利に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1および比較例1～3の組成物の粘弾性スペクトルを示す。

【図1】

